

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-278403
(43)Date of publication of application : 22.10.1996

(51)Int.Cl. G02B 1/10
B32B 7/02
B32B 27/00
B32B 27/36
G02B 1/11
G02B 5/28
G02B 5/30
G02F 1/1333
G02F 1/1335

(21)Application number : 07-136638 (71)Applicant : TEIJIN LTD
(22)Date of filing : 02.06.1995 (72)Inventor : KIN TATSUICHIRO
YATABE TOSHIAKI

(30)Priority
Priority number : 07 17887 Priority date : 06.02.1995 Priority country : JP

(54) LOW REFLECTANCE LAMINATED FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve transmittance for light and visibility by successively depositing a hard coating layer and optical interference layer comprising each one or more layers of high refractive index layers and low refractive index layers.

CONSTITUTION: This film consists of a hard coating layer and an optical interference layer. The optical interference layer includes each one or more layers of high refractive index layers and low refractive index layers. One layer of the high refractive index layers is formed by applying a coating liquid containing monomers or oligomers of an org. titanium compd. expressed by formula (I) $Ti(OR_1)_4$ by ≥ 70 wt.% solid content and drying by heating, and the refractive index of the obtd. layer ranges from 1.65 to 2.25. The one layer of the low refractive index layers is formed by applying a coating liquid containing monomers or oligomers of an org. silicon compd. expressed by formula (II) $Si(OR_2)_4$ or formula (III) $R_3-Si(OR_2)_3$ by ≥ 50 wt.% solid content and drying, and the refractive index of the layer ranges from 1.35 to 1.55. In formula (I), R1 is 1-8C aliphatic hydrocarbon group. In formulae (II) and (III), R2 is 1-4C aliphatic hydrocarbon group, R3 is a methyl group or ethyl group, and X is a halogen atom.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-278403

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	内局整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B	1/10		G 0 2 B	1/10
B 3 2 B	7/02	1 0 3	B 3 2 B	7/02
	27/00			27/00
	27/36	1 0 2		27/36
G 0 2 B	1/11		G 0 2 B	5/28
		審査請求	未請求	請求項の数 7 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(2) 出願番号 特願平7-136638

(22) 出願日 平成7年(1995)6月2日

(31) 優先権主張番号 特願平7-17887

(32) 優先日 平7(1995)2月6日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人：000003001

帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 金辰一郎

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 谷田部 俊明

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 低反射積層体フィルム、偏光板および液晶表示装置

(57)【要約】
【目的】生産性良く低反射積層体フィルム、およびそれを用いた偏光板、さらに液晶表示装置を得る。

【構成】低反射積層体フィルムは、ポリカーボネートフィルム上に、ハードコート層と光学干渉層を備える。光学干渉層は、高屈折率層と低屈折率層とを各々一層以上含む。高屈折率層は、有機チタン化合物モノマーおよび／またはそのオリゴマーを、固形分重量比率で70%以上含有する塗液の塗布と熱乾燥によって形成する。さらに低屈折率層は、有機ケイ素化合物モノマーおよび／またはそのオリゴマーの単体および／またはそれらの混合物を、固形分重量比率で50%以上含有する塗液の塗布と熱乾燥によって形成する。また偏光板は、偏光子を挟持する表面保護板の少なくとも一方に、本発明の低反射積層体フィルムを用いる。さらに液晶表示装置は、液晶表示素子の少なくとも一方の側の最表面上に本発明の偏光板を配置する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネートフィルムの少なくとも一方の面に、ハードコート層と、光学干渉層とが順に積層されて成る低反射積層体フィルムに於て、該ハードコート層と光学干渉層が湿式製膜法により形成された層であって、光学干渉層は、少なくとも高屈折率層と低屈折率層をそれぞれ一層以上含み、高屈折率層は少なくとも一層が、次の一般式(1)

$$T_i (OR^1), \dots (1)$$

(ただしR¹は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示す)にて表される有機チタン化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比率70%以上含有する塗液の塗布ならびに熱乾燥によって形成した、屈折率が1.65～2.25の範囲内の層であり、さらに低屈折率層は少なくとも一層が、次の一般式(2)～(5)

$$Si (OR^2), \dots (2)$$

$$Si-X, \dots (3)$$

$$R^3-Si (OR^2), \dots (4)$$

$$R^3-Si-X, \dots (5)$$

(ただしR²は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を、R³はメチル基もしくはエチル基を、Xはハロゲン原子を示す)にて示される有機ケイ素化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比率50%以上含有する塗液の塗布ならびに熱乾燥によって形成した、屈折率が1.35～1.55の範囲内の層であることを特徴とする低反射積層体フィルム。

【請求項2】 ポリカーボネートフィルムとハードコート層との間に、湿式製膜法を用いて形成されたプライマー層を設けたことを特徴とする請求項1記載の低反射積層体フィルム。

【請求項3】 請求項1記載のハードコート層および光学干渉層、および請求項2記載のプライマー層が、連続走行するポリカーボネートフィルム上で塗液の塗布乾燥および層の硬化を行うことによって形成された層であることを特徴とした低反射積層体フィルム。

【請求項4】 偏光子を2枚の表面保護板によって挟持して構成した偏光板において、少なくとも一方の表面保護板として請求項1～3記載のいずれかに記載の低反射積層体フィルムを、偏光子と接していない面の側にプライマー層とハードコート層と光学干渉層を配置して構成したことを特徴とする偏光板。

【請求項5】 偏光子を2枚の表面保護板によって挟持して構成した偏光板の少なくとも一方の面の側に、請求項1～3記載のいずれかの低反射積層体フィルムを、偏光板と接していない面の側にプライマー層とハードコート層と光学干渉層を配置して構成したことを特徴とする偏光板。

【請求項6】 液晶表示素子の少なくとも一方の最表面側に、請求項4記載の偏光板を、低反射積層体フィルムからなる表面保護板を最表面側にして配置したことを特

微とする液晶表示装置。

【請求項7】 液晶表示素子の少なくとも一方の最表面側に、請求項5記載の偏光板を、低反射積層体フィルムを配置した側を最表面側にして配置したことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリカーボネートフィルムの一方の面に、ハードコート層と、少なくとも一層以上の高屈折率層と一層以上の低屈折率層からなる光学干渉層とが順に積層されて成る低反射積層体フィルムであり、例えば、偏光板や液晶表示装置、CRT等に於いて、空気との界面で発生する光の反射を減少し、前記機器における光の透過率を高め、視認性を向上させる場合等に利用される。

【0002】

【従来の技術】 低反射積層体については、光学レンズ等の分野を中心に、従来より数多くの提案がなされており、光学干渉層として積層する層の屈折率と光学膜厚が適当な値を有する事により、積層体と空気界面における光の反射を減少させる事が可能である。尚、ここで言う光学膜厚とは層の屈折率と膜厚との積により定義される量である。例えば、基板面に高屈折率層、低屈折率層を順に積層した光学干渉層を有し、波長入の光に対して高屈折率層および低屈折率層の光学膜厚を入/4と設定してなる低反射積層体がよく知られている。

【0003】 このような光学干渉層として積層される高屈折率層、低屈折率層は、屈折率の安定制御の面から一般的には、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の乾式製膜方法が採られている。

【0004】 そして特に偏光板に関しては、偏光板の両面を保護する表面保護板として一般にトリアセチルセルロースフィルムが用いられている。そして、トリアセチルセルロースフィルムからなる表面保護板上に、ハードコート層と数層の無機金属酸化膜層からなる光学干渉層を積層して作製した低反射性の偏光板が提案されている。

【0005】 こうした低反射性の偏光板は、単独に光学素子として利用できる他、前述したように液晶表示装置へも利用できる。すなわち、低反射性の偏光板を液晶表示装置の表示面側あるいは背面側に配置することによって、外光の映り込みを抑え、同時に液晶表示装置の光透過率を高めることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 プラスチックフィルムもしくはプラスチックシートを基板とした低反射積層体に関しては、プラスチックシートを基板とした低反射積層体シートを乾式製膜法を用いて製造する技術が知られており、トリアセチルセルロースフィルムを基板とした低反射積層体フィルムは、スパッタリング法等の乾式製

膜法を用いて製造を行った場合、良好な低反射特性を得ることが可能である。しかしながら乾式製膜法を用いて、広幅フィルムに連続的に低反射積層体フィルムを製造する場合、必要レベルの膜厚と幅方向等での膜厚均一性を維持しつつ、高い生産性を得ることは現状では難しい。

【0007】従って、このような広幅のフィルムに対しても膜厚の均一性を確保しつつ、高い生産性を得る為には、乾式製膜法以外の方法が必要であり、例えば、ロールコーティング等を用いて連続的に液状の材料を塗布し、熱乾燥により層形成を行う湿式製膜法を用いることにより、フィルム幅1.0m以上を有する広幅のフィルムに対しても必要レベルの膜厚の均一性を確保しながら、高い生産性を得ることが可能である。

【0008】湿式製膜法を用いた低反射積層体の形成については、ガラスやプラスチック基板上に浸漬法、スピンドルコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、液体除去コート法等を用いて低反射積層体を形成した技術が知られている。しかしながら、このような従来の技術を用いた場合、優れた低反射特性と機械的強度を得るためには各層の形成時に非常に長い乾燥時間を必要であり、発明者らが目標とした広幅のプラスチックフィルム基板に対する連続生産には応用不可能であり、大きな課題となっていた。

【0009】又、低反射積層体フィルムを用いた偏光板や液晶表示装置でも低成本での製造が強く求められている。こうした製造コストは低反射積層体フィルムを製造する際の生産性に大きく左右される為、この点からも、優れた特性を有する低反射積層体フィルムを高い生産性で製造することが大きな課題となっていた。

【0010】低反射性の偏光板の作製方法としては、偏光板の表面保護板として広く一般に用いられているトリアセチルセルロースフィルムに直接低反射積層体を形成するのが最も簡単な方法である。発明者らもこれまでに、トリアセチルセルロースフィルム基板を用いた低反射積層体フィルムについて鋭意検討を行い、高い性能を有する低反射積層体フィルムを広幅のフィルムに対して連続生産することに成功し、該低反射積層体フィルムの特許出願を行っている。

【0011】前述のようにトリアセチルセルロースフィルムは現在、偏光板の表面保護板として広く一般に用いられており、低反射性の偏光板を作製するには、同フィルム上に直接低反射積層体を形成することが最も簡単な方法である。しかしながらトリアセチルセルロースフィルムは、高温高湿環境下での耐久性に劣っているという問題点を有している。例えば、高温高湿環境下においては、加水分解によりフィルムの機械的強度、透明性の劣化が起こる。また、偏光板の表面保護板として同フィルムを用いた場合においては、偏光板の変色や偏光度の減少、ヘイズの増加等、偏光板に性能劣化が起り、大き

な問題となっていた。

【0012】本発明ではかかる課題を解決し、低反射積層体フィルムをより幅広い用途へ利用するために、優れた低反射特性と機械的強度を有し、高温高湿下での耐久性に優れた低反射積層体フィルムを製造することを目的とする。又、さらにはそうした低反射積層体フィルムを用いることで、高性能、高耐久性の偏光板や液晶表示装置を低成本で製造することを目的とする。

【0013】

10 【課題を解決するための手段】本発明の低反射積層体フィルムは、ポリカーボネートフィルムの少なくとも一方の面に、ハードコート層と、光学干渉層とが順に積層されて成る低反射積層体フィルムに於て、該ハードコート層と光学干渉層が湿式製膜法により形成された層であって、光学干渉層は、少なくとも高屈折率層と低屈折率層をそれぞれ一層以上含み、高屈折率層は少なくとも一層が、次の一般式(1)

Ti(OR¹)_n ··· (1)

(ただしR¹は炭素数1~8の脂肪族炭化水素基を示す)

20 にて表される有機チタン化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比率70%以上含有する塗液の塗布ならびに熱乾燥によって形成した、屈折率が1.65~2.25の範囲内の層であり、さらに低屈折率層は少なくとも一層が、次の一般式(2)~(5)

Si(OR²)_m ··· (2)

Si-X_n ··· (3)

R³-Si(OR²)_m ··· (4)

R³-Si-X_n ··· (5)

(ただしR²は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を、R³はメチル基もしくはエチル基を、Xはハロゲン原子を示す)

30 にて示される有機ケイ素化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比率50%以上含有する塗液の塗布ならびに熱乾燥によって形成した、屈折率が1.35~1.55の範囲内の層であることを特徴としている。

【0014】又、本発明の偏光板の内一つは、偏光子を2枚の表面保護板によって挟持して構成した偏光板において、少なくとも一方の表面保護板として本発明の低反射積層体フィルムを、偏光子と接していない面の側に

40 ブライマー層とハードコート層と光学干渉層を配置して構成したことを特徴としている。

【0015】又、本発明の偏光板の内もう一つは、偏光子を2枚の表面保護板によって挟持して構成した偏光板の少なくとも一方の面の側に、本発明の低反射積層体フィルムを、偏光板と接していない面の側にブライマー層とハードコート層と光学干渉層を配置して構成したことを特徴としている。

【0016】さらに又、本発明の液晶表示装置の内一つは、液晶表示素子の少なくとも一方の最表面側に本発明の偏光板を、低反射積層体フィルムからなる表面保護

板を最表面側にして配置したことを特徴としている。

【0017】又、本発明の液晶表示装置の内のもう一つは、液晶表示素子の少なくとも一方の最表面側に本発明の偏光板を、低反射積層体フィルムを配置した側を最表面側にして配置したことを特徴としている。

【0018】すなわち本発明の低反射積層体フィルムにおいて、低反射性を得る為の光学設計上からは、光学干渉層中の高屈折率層は屈折率が1.65～2.25の範囲にあることが必要である。しかしながら前述のように、広幅フィルムの連続生産に於いては塗工層の乾燥時間は短くなりざるを得ず、かつフィルムの耐熱性等により乾燥温度も高くできない為、前記のような高い屈折率範囲を有し、かつ層の機械的強度が良好な層を得る事は一般には難しい。

【0019】そこで発明者らは鋭意努力の結果、前記の一般式(1)にて表される有機チタン化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比率70%以上含有する塗液の塗布ならびに熱乾燥によってなる層を用いることにより、高い屈折率範囲を有し、層の機械的強度が良好な高屈折率層を得ることを見いだした。

【0020】尚この際、前記塗液中に、固形分重量比率70%以上の一般式(1)にて表される有機チタン化合物モノマーおよび又そのオリゴマーが含まれていない場合には高屈折率層の屈折率は1.65以上の値を安定に得ることが困難になり、多くの場合高屈折率層の屈折率は1.65を下回る値を示す為に光学設計上優れた低反射性を得ることが難しくなってしまう。

【0021】ところで、1.65以上の屈折率の値を有する層は、前記の有機チタン化合物を主成分にする層以外で、例えば粒径10nm以下の酸化チタン、酸化タンタル、酸化セリウム等の金属微粒子を主成分とした層があるが、前記の熱乾燥温度条件下においては、高い屈折率の値を確保しながら、層の硬度や接着性等の機械的特性をも十分に満足した層を得ることは難しい。

【0022】また、有機ジルコニウム化合物を主成分にした層では、層の硬度や接着性等の機械的特性は比較的優れているものの、前記の熱乾燥温度条件下においては、必要な高い屈折率の値を得ることは難しい。

【0023】そして一般式(1)にて表される有機チタン化合物の内、より好ましくはテトラ-i-ブロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン等が用いられる。これらの有機チタン化合物は、モノマー状態で用いても、あらかじめ、モノマーを若干オリゴマー化して用いても、もしくはモノマーとオリゴマーを混合して用いてもさしつかえない。

【0024】こうした高屈折率層形成用の有機チタン化合物を主成分とする塗液は、粘度や塗布性の調整の目的で、固形成分を炭化水素系、アルコール系等の適当な有

機溶媒に溶解させて使用したものが好ましく用いられる。

【0025】かかる溶媒の例としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素の各種異性体、ならびにそれらを主成分とする石油エーテル、石油ベンジン、石油ナフタ、リグロイン等や、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペントノール等の各種アルコールを用いることができる。

【0026】さらに本発明の低反射積層体フィルムにおいて、低反射性を得るための光学設計上からは、光学干渉層中の低屈折率層は屈折率が1.35～1.55の範囲にあることが必要である。又、低屈折率層は本発明の低反射積層体フィルムにおいて最表面側に位置する場合、特に層の硬度や耐摩耗性等の機械的強度に優れた特性を有している必要がある。しかしながら前述のように、広幅フィルムの連続生産に於いては乾燥時間は短くなりざるを得ず、かつフィルムの耐熱性等により乾燥温度も高くできない為、このように層の硬度や耐摩耗性等の機械的強度に優れた層を得る事は一般に難しい。

【0027】そこで発明者らは鋭意努力の結果、少なくとも一層以上の一般式(2)～(5)にて示される有機ケイ素化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比率50%以上含有する塗液の塗布ならびに熱乾燥によってなる層を用いることにより、前記の屈折率の範囲内を示し、かつ硬度や耐摩耗性等の機械的強度に優れた層が得られることを見いだした。

【0028】前記塗液中に、一般式(2)～(5)にて表される有機ケイ素化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比率50%以上含まれていない場合には、低屈折率層の硬度や耐摩耗性等の機械的特性が不十分になり、好ましくない。

【0029】一般式(2)～(5)にて示される有機ケイ素化合物の内、より好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等が用いられる。

【0030】これらの有機ケイ素化合物は、モノマー状態で用いても、モノマーを若干オリゴマー化した状態で用いても、あるいはモノマーとオリゴマーとを混合して用いてもさしつかえない。

【0031】又、前記の塗液は主成分である有機ケイ素化合物モノマー、オリゴマーの硬化促進の目的で各種の硬化剤を含有しても良い。これらの硬化剤の例としては、ほう酸、リン酸等の無機酸やシュウ酸、マロン酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、ヘキサフルオログルタル酸のカルボン酸等が好ましく用いられる。これらの硬化剤は前記有機ケイ素化合物等の主成分に対し、モル比0.05～3の範囲で含有される事が好ましい。

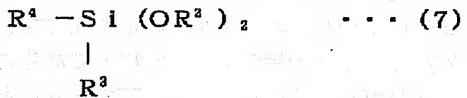
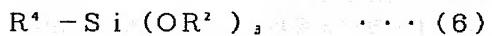
【0032】こうした低屈折率層形成用の有機ケイ素化

合物を主成分とする塗液は、粘度や塗布性の調整の目的で、固形成分を炭化水素系、アルコール系等の適當な有機溶媒に溶解させて使用したものが好ましく用いられる。

【0033】かかる溶媒の例としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等を用いることができる。

【0034】又、前記塗液が低反射積層体最表面の低屈折率層形成に用いられる場合に於いて、塗液に各種レベリング剤、界面活性剤、シリコンオイル等の低表面張力物質を添加する事が好ましく行われる。これらの成分は塗膜の撥水、撥油性を高める効果を有し、ひいては低反射積層体フィルム表面の防汚染性を高める効果を有する。これらの成分は上記の効果発現と塗膜の機械的強度とのバランス上から、塗液の固形分成分に対し0.01～1重量%の範囲で添加する事が好ましい。

【0035】ところで前述の高屈折率層形成用の有機チタン化合物を主成分とする塗液に対しては一般式(6)～(7)



(R²は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を、R³はメチル基もしくはエチル基を、R¹はエポキシ基、アミノ基、メタクリル基、ビニル基のいずれかを含む有機基を示す)にて表される有機ケイ素化合物モノマーおよび又そのオリゴマーを固形分重量比30%以下の範囲で添加することも好ましく行われ、高屈折率層の屈折率の微調整、高屈折率層とハードコート層間あるいは高屈折率層と低屈折率層間の接着性の調整等を行うことができる。

【0036】一般式(6)～(7)にて表される有機ケイ素化合物の内、より好ましくはヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヤーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ヤーアミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)ヤーアミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)ヤーアミノプロピルメチルジエトキシシラン等が用いられる。

【0037】又、前述の低屈折率層形成用の有機ケイ素化合物を主成分とする塗液に対しては一般式(6)～(7)にて表される有機ケイ素化合物モノマーおよび又そのオリゴマーおよび又粒径10nm以下のシリカ微粒子等を固形分重量比50%以下の範囲で添加することが好ましく行われ、低屈折率層と高屈折率層間の接着性の調整等を行うことができる。

【0038】本発明の低反射積層体フィルムにおいて用

いることのできる光学干渉層としては、高屈折率層と低屈折率層を順に一層ずつ積層した光学干渉層の他に、たとえば中屈折率層と高屈折率層と低屈折率層を順に一層ずつ積層した光学干渉層を用いることが可能である。この場合、高屈折率層と低屈折率層についてはそれぞれ請求項記載の高屈折率層と低屈折率層とを用いればよく、中屈折率層としては、ハードコート層の屈折率層と高屈折率層の屈折率層のおおよそ中間に位置する屈折率を有する層を用いればよい。

10 【0039】また、たとえば第1高屈折率層と第1低屈折率層と第2高屈折率層と第2低屈折率層を順に積層した光学干渉層を用いることも可能であり、請求項記載の高屈折率層を第1高屈折率層と第2高屈折率層に、請求項記載の低屈折率層を第1低屈折率層と第2低屈折率層にそれぞれ用いればよい。この場合、必ずしも第1高屈折率層と第2高屈折率層または第1低屈折率層と第2低屈折率層の屈折率、膜厚等は同等である必要はない。

【0040】尚、本発明の低反射積層体フィルムにおいて、光学干渉層として高屈折率層と低屈折率層を順に一層ずつ積層した光学干渉層を用いた場合には、両層が前述の範囲の屈折率を有しており、かつ人間が高い視感度を有する波長500～600nmの範囲の光に対して特に低反射性を得るという光学設計上、高屈折率層と低屈折率層の光学膜厚は各々10～18nmの範囲にあることが好ましい。

20 【0041】本発明の基板であるポリカーボネートフィルムは一般に高温高湿環境下での耐久性に優れた特性を示す。本発明においてポリカーボネートフィルムは厚みが50μmから500μmのものが好ましく用いられる。本発明を偏光板用途に用いる場合には、フィルム面内でのレタデーションの値は60nm以下、より好ましくは30nm以下で、遅相軸のバラツキが±30度以下のものが好ましく用いられる。面内でのレタデーションの値が60nmを越える場合、および又は遅相軸のバラツキが±30度を越えた場合には、フィルムの複屈折性により生ずる偏光軸の回転の影響で偏光板の性能が大きく低下するようになるので好ましくない。

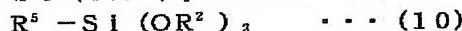
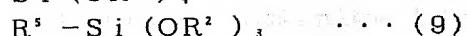
【0042】本発明で用いるハードコート層は、低反射性を得る為の光学設計上から屈折率が1.4～1.65の範囲にあることが好ましい。またハードコート層の膜厚は2.0～15.0μmの範囲にあることが好ましい。これは2.0μmに満たない膜厚では充分な耐衝撃性が得られず、15.0μmを越える膜厚では屈曲性もしくは生産においての経済性等に問題を生じる為である。

40 【0043】屈折率が該屈折率範囲内にあり、かつ充分な耐衝撃性の得られるハードコート層としては、熱硬化型もしくは紫外線硬化型等のハードコート材料を含む塗液をフィルム上に塗布し乾燥した後に、熱または紫外線等により硬化を行って層を形成させたものが用いられ

50

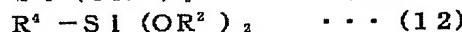
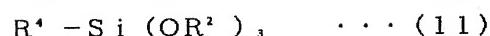
る。

【0044】熱硬化型ハードコート材料としては、一般式(8)～(12)



|

R⁶



|

R⁶

(R² は炭素数1～4の炭化水素基を、R⁴ はエポキシ基、アミノ基、メタクリル基、ビニル基のいずれかを含む有機基を、R⁵ はメチル基、エチル基もしくはフェニル基を示す)にて示される有機ケイ素化合物モノマーおよび又そのオリゴマーおよび又シリカ微粒子等を含むケイ素系材料の他、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂等の有機ポリマー材料を用いる事ができるが、ハードコート層の硬度や耐候性の観点から前記有機ケイ素系材料を含有した熱硬化型ハードコート材料を用いることがより好ましい。

【0045】紫外線硬化型ハードコート材料としては、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アクリルアクリレート、エポキシアクリレート等のアクリル系オリゴマーとアクリル系モノマー、ならびにラジカル重合開始剤等よりなるラジカル重合型紫外線硬化樹脂材料や、エポキシ系化合物、ビニルエーテル系化合物、環状エーテル系化合物、スピロ化合物等のモノマーおよびオリゴマーと光反応性カチオン重合開始剤よりなるカチオン重合型紫外線硬化樹脂材料、もしくはラジカル重合型紫外線硬化樹脂材料とカチオン重合型紫外線硬化樹脂材料との混合材料を用いることができる。

【0046】これらのハードコート材料は、塗液の粘度や塗布性の調整の目的で、炭化水素系、アルコール系等の適当な有機溶媒等に溶解させてから使用しても差し支えない。

【0047】かかる溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロヘキサン、アセトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等が用いることができる。

【0048】又、本発明に用いられるハードコート層には、同層の屈折率の調整を目的として、前述のハードコート材料に酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化セリウム等の金属微粒子および有機チタン化合物、有機ジルコニア化合物、有機ア

ルミニウム化合物、有機タンタル化合物等の有機金属化合物および該金属のキレート化合物等を添加した材料を塗布し、硬化させて成る層を用いても差し支えない。

【0049】又、本発明において、基板であるポリカーボネートフィルムとハードコート層との界面の接着性を向上させる目的で両層の間にプライマー層を設けても構わない。プライマー層は層の屈折率が1.4～1.65の範囲にあることが光学特性上好ましく、膜厚が0.5～3.0 μmの範囲にあることが接着性と経済性を同時に満足させる上で好ましい。

【0050】このようなプライマー層としては、アクリル樹脂やアクリル樹脂に有機Si系材料を共重合したものの等を適当な有機溶剤に溶解させた塗液をポリカーボネートフィルム上に塗布し、熱乾燥を行って成る層を好ましく用いる事ができる。

【0051】このような塗液の具体例としては、例えばメチルメタクリレートや、トリメトキシシリル基含有アクリル重合体等を主成分とし、溶媒として酢酸イソブチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、エチルセロソルブ等を用いたものが好ましく用いられる。

【0052】これらのプライマー層形成用の塗液中には、紫外線吸収剤等を添加しても差し支えない。

【0053】又、本発明の低反射積層体フィルムにおいては光学特性の上から、該フィルムの透過光に対して、JISに定めるヘイズの値が1.0%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5%以下であることが好ましい。

【0054】本発明において、基板であるポリカーボネートフィルム上に積層されるプライマー層、ハードコート層、光学干渉層の各層は、前述のように塗液の塗布乾燥後、熱または紫外線等により硬化されて形成されるが、これらの塗液の塗布方法としては、ナイフコーナー、バーコーター、ブレードコーナー、スクイズコーナー、リバースロールコーナー、グラビアロールコーナー、カーテンコーナー、スプレイコーナー、ダイコーナー等の公知の塗工機器を用いる塗布方法や浸漬法等の連続塗工が可能な方法が好ましく用いられる。後述の実施例においては、基板であるポリカーボネートフィルムおよび又トリアセチルセルロースフィルム上に積層されるハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を形成する為の塗液の塗布にバーコーターを用いているが、例えばロールコーナーのような他の塗工機器を用い、連続走行する広幅のフィルムに対して塗液の塗布乾燥および硬化を行った場合でも同様な結果を得る事ができる。

【0055】塗液の基材への塗布にあたっては、塗液中の固体分濃度や基材上への塗液の塗布量等を調整することにより、層の膜厚および塗布均一性等を調整することができる。又、基材フィルムへの塗布性の向上のため塗液中に微量の界面活性剤等を添加しても差し支えない。

【0056】又、本発明においては、フィルム上への低反射積層体の形成工程終了後、例えばロール状にフィルムを巻いた状態等において、60°C程度の温度でエージングを数日間程度行うことにより、積層体の機械特性や耐久性等を向上させることができると可能であり好ましく行われる。

【0057】又、本発明の低反射積層体フィルムの製造終了後、フィルム表面に簡単に脱着可能な保護フィルム等を粘着させて表面を保護しておいても差し支えない。むろんこの場合、低反射積層体フィルムを実際に使用する際ににおいては該保護フィルムを取り外して用いることができる。

【0058】一方、本発明の偏光板の内一つは、偏光子を保護する2枚の表面保護板のうち、少なくとも一方に前記の低反射積層体フィルムからなる表面保護板を用いたことを特徴としており、もう一つでは偏光板の少なくとも一方の面に接着して配置することを特徴とした低反射性の偏光板であり、低反射積層体フィルムを用いた以外においては、一般的の偏光板の製造工程とほぼ同様な方法を用いて製造される。すなわち本発明の偏光板の製造は、低反射積層体フィルムの製造終了後、低反射積層体が形成されなかった側のフィルム面と、偏光子あるいは偏光板とを適当な粘着剤や接着剤を用いて貼り合わせる工程を行う。粘着剤もしくは接着剤には、エチレン-酢酸ビニル共重合体やアクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分とした粘着剤もしくは接着剤を用いることができる。又、低反射積層体フィルムを偏光板の表面保護板の一方のみに用いた場合には、他方の表面保護板としてはトリアセチルセルロースフィルムやポリカーボネートフィルム等が好ましく用いられる。

【0059】また一方、本発明の液晶表示装置は、液晶表示素子の少なくとも一方の最表面に前記の偏光板を配置したことを特徴とした液晶表示装置であり、前記の低反射性の偏光板を用いた以外においては、一般的の液晶表示装置の製造方法とほぼ同様な方法を用いて製造される。

【0060】すなわち本発明の液晶表示装置は、本発明の偏光板を低反射積層体フィルム面を最表面とする形で、液晶表示素子の少なくとも一方の側の最表面に配置して製造される。ここで本発明の偏光板を液晶表示素子の一方の側のみに配置した場合に於いては、他方の側には通常の構成を有する偏光板を配置すればよい。

【0061】ここで言う液晶表示素子としては、例えばツイストネマチック型(TN型)液晶表示素子やスーパーツイストネマチック型(STN型)液晶表示素子、および強誘電性液晶表示素子、反強誘電性液晶表示素子等の、素子へ電圧等を印加することによって入射偏光を変調して表示機能を果たす公知の液晶表示素子一般を用いることができる。そしてこれらの液晶表示素子は、光透過型で用いても、光反射型で用いても差し支えない。

【0062】尚、通常これらの液晶表示素子は、ガラスやプラスチック等の基板、透明電極、液晶配向膜、液晶層、画素駆動素子、ブラックマトリクス、カラーフィルターおよび光学補償板等のうちの数種類もしくはそれらのすべてを含んでなるものである。ここで光学補償板とは、複屈折性や旋光性等を有した光学素子を示し、例えばプラスチックフィルムを延伸してなる位相差板や、プラスチックフィルム上に形成した高分子液晶層の配向状態を制御してなる公知の光学素子が用いられる。これらの光学補償板は液晶表示装置の表示色の調整や視野角拡大の為に用いられる。

【0063】

【実施例1】125μm厚のポリカーボネートフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層し低反射積層体フィルムを作製した。

【0064】プライマー層を形成する為の塗液としては、プライマー液(信越化学(株)社製の商品名「PC-7A」)を希釈せずにそのまま用い、バーコーターで基板上に塗布し、130°Cで3分間加熱硬化を行って、プライマー層を形成した。こうして形成されたプライマー層の膜厚は約1.1μmであった。

【0065】次にハードコート層を形成する為の塗液としては、次にハードコート層を形成する為の塗液としては、熱硬化型有機ケイ素系ハードコート液(信越化学(株)社製の商品名「KP-85」)を希釈せずにそのまま用い、プライマー層の形成された基板上にバーコーターで塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行い、ついで60°Cで24時間エージングを行ってハードコート層を形成した。こうして形成されたハードコート層の膜厚は約9.0μmであった。

【0066】次に高屈折率層を形成する為の塗液としては、n-ヘキサンとn-ブタノールの混合溶媒中に、テトラ-n-ブトキシチタンのオリゴマーとヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシランのモノマーとを重量比9:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行って高屈折率層を形成した。こうして形成された高屈折率層の屈折率は約1.73で膜厚は約81nmであった。

【0067】次に低屈折率層を形成する為の塗液としては、エタノール中に、テトラエトキシシランのオリゴマーとヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシランのモノマーとを重量比4:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行い、ついで60°Cで48時間エージングを行って低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.45で膜厚は約97nmであった。

【0068】こうして得られた低反射積層体フィルムの

反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560 nmにあって、その最小反射率は約0.3%、またヘイズは0.2%であった。更に鉛筆硬度はBであり、摩耗傷は3本/cm以内、基盤目テストの残存率は100%であり、低反射特性、機械的特性とも非常に優れていた。又、高温高湿環境下の耐久性試験後も、フィルム外観やヘイズ値に大きな変化はなく、耐久性においても優れていた。

【0069】尚、ここで各層の屈折率と膜厚は、分光反射率の測定より計算して算出した。また、作製した低反射積層体フィルムの低反射光学特性は、分光光度計（日立製作所製U-3500型）を用い、5度正反射の条件にて反射率の測定を行った。この際、低反射積層体が積層されていない側の基板面に、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止した上で低反射積層体の反射率の測定を行った。

【0070】また、低反射積層体フィルムのヘイズは、JIS規格K7105に従って測定を行った。

【0071】また、低反射積層体フィルム表面の表面硬度は、JIS規格K5400に従って1kg荷重での鉛筆硬度で評価を行った。

【0072】また、低反射積層体フィルム表面の表面耐摩耗性は、#0000のスチールウールに1平方センチメートルあたり0.1kgの荷重をかけて積層体フィルム表面を10往復した後の、スチールウール往復方向の1センチメーター幅あたりの傷の発生本数で評価した。

【0073】更に、付着性はJIS規格K5400に従って基盤目テスト（基盤目テープ法）を行い、剥がれの生じていないマス目の残存率にて評価した。

【0074】又、低反射積層体フィルムの高温高湿環境下での耐久性については、ナガノ科学機械製作所製恒温恒湿器LH-20を用い、80°C、90%RHの高温高湿環境下で、500時間の耐久性試験を行い、フィルム外観の変化とヘイズ値の変化で評価を行った。

【0075】

【実施例2】実施例1と同様に、125μm厚のポリカーボネートフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層し低反射積層体フィルムを作製した。

【0076】高屈折率層までの作製過程は実施例1と全く同様にして行った。

【0077】実施例2においては、低屈折率層を形成する為の塗液として、エタノール中に、テトラエトキシシランのオリゴマーと粒径10nm以下のシリカ微粒子を重量比2:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行い、その後60°Cで48時間エージングを行って低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.47で膜厚は約95nmであった。

【0078】こうして得られた低反射積層体フィルムの反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560 nmにあって、その最小反射率は約0.3%、またヘイズは0.2%であった。更に鉛筆硬度はBであり、摩耗傷は3本/cm以内、基盤目テストの残存率は100%であり、低反射特性、機械的特性とも非常に優れていた。又、高温高湿環境下の耐久性試験後も、フィルム外観やヘイズ値に大きな変化はなく、耐久性においても優れていた。

【0079】

【実施例3】実施例1と同様に、125μm厚のポリカーボネートフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層し低反射積層体フィルムを作製した。

【0080】高屈折率層までの作製過程は実施例1と全く同様にして行った。

【0081】実施例3においては、低屈折率層を形成する為の塗液として、エタノール中に、メチルトリエトキシシランのオリゴマーとヤーグリシドキシプロビルトリ

20 メトキシシランのモノマーとを重量比9:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行い、その後60°Cで48時間エージングを行って低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.47で膜厚は約95nmであった。

【0082】こうして得られた低反射積層体フィルムの反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560 nmにあって、その最小反射率は約0.3%、

30 ヘイズは0.2%であった。更に鉛筆硬度はBであり、摩耗傷は3本/cm以内、基盤目テストの残存率は100%であり、低反射特性、機械的特性とも非常に優れていた。又、高温高湿環境下の耐久性試験後も、フィルム外観やヘイズ値に大きな変化はなく、耐久性においても優れていた。

【0083】

【実施例4】実施例1と同様に、125μm厚のポリカーボネートフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層し低反射積層体フィルムを作製した。

【0084】高屈折率層までの作製過程は実施例1と全く同様にして行った。

【0085】実施例4においては、低屈折率層を形成する為の塗液として、イソプロビルアクリル酸中に、テトラメトキシシランとメチルトリメトキシシランとヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシランの各モノマーとリン酸とを重量比1:2:2:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行って、その後60°Cで48時間エージングを行って

50 化を行って

低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.47で膜厚は約95nmであった。

【0086】こうして得られた低反射積層体フィルムの反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560nmにあって、その最小反射率は約0.3%、ヘイズは0.2%であった。更に鉛筆硬度はBであり、摩耗傷は1本/cm以内、碁盤目テストの残存率は100%であり、低反射特性、機械的特性とも非常に優れていた。又、高温高湿環境下の耐久性試験後も、フィルム外観やヘイズ値に大きな変化はなく、耐久性においても優れていた。

【0087】

【実施例5】実施例5においては、実施例4で使用した塗液に、フッ素系界面活性剤（住友スリーエム株式会社製商品名「フロラードFC430」）を固形分重量比0.1%添加した以外は実施例4と同様の方法で低反射積層体フィルムを作成した。

【0088】こうして得られた低反射積層体フィルムは撥水、撥油性が高く、指紋等の汚れに対する防汚染性に優れる表面を有していた。また低反射特性、機械的特性等は未添加の場合（実施例4）と同様であって低下は観られなかった。

【0089】

【実施例6】実施例6においては、実施例4で使用した塗液に、シリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製商品名「SH28PA」）を固形分重量比0.1%添加した以外は実施例4と同様の方法で低反射積層体フィルムを作成した。

【0090】こうして得られた低反射積層体フィルムは撥水、撥油性が高く、指紋等の汚れに対する防汚染性に優れる表面を有していた。また低反射特性、機械的特性等は未添加の場合（実施例4）と同様であって低下は観られなかった。

【0091】

【比較例1】実施例と同様に、125μm厚のポリカーボネートフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層し低反射積層体フィルムを作製した。

【0092】高屈折率層までの作製過程は実施例1と全く同様にして行った。

【0093】比較例1においては、低屈折率層を形成する為の塗液として、エタノール中に、粒径10nm以下のシリカ微粒子とヤーグリシドキシプロピルトリメトキシランのモノマーを重量比2:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行い、その後60°Cで48時間エージングを行って低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.50で膜厚は約93nmであった。

【0094】こうして得られた低反射積層体フィルムの

反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560nmにあって、その最小反射率は約0.4%、ヘイズは0.3%であった。更に鉛筆硬度はBであり、碁盤目テストの残存率は100%であるが、摩耗傷は50本/cm以上あり、特に耐摩耗性が劣っている為に実用に耐えうるものではなかった。

【0095】

【比較例2】実施例と同様に、125μm厚のポリカーボネートフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層し低反射積層体フィルムを作製した。

【0096】ハードコート層までの作製過程は実施例1と全く同様にして行った。

【0097】比較例2においては高屈折率層を形成する為の塗液として、エタノール中に、粒径10nm以下の酸化チタン微粒子とアーミノプロピルトリメトキシランのモノマーとを重量比4:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行って高屈折率層を形成した。こうして形成された高屈折率層の屈折率は約1.70で膜厚は約82nmであった。

【0098】次に低屈折率層を形成する為の塗液としては、エタノール中に、テトラエトキシシランのオリゴマーとヤーグリシドキシプロピルトリメトキシランのモノマーとを重量比4:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行い、その後60°Cで48時間エージングを行って低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.45で膜厚は約97nmであった。

【0099】こうして得られた低反射積層体フィルムの反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560nmにあって、その最小反射率は約0.3%、ヘイズは0.3%であった。更に鉛筆硬度はBであるが、摩耗傷は50本/cm以上、碁盤目テストの残存率は70%であり、低反射特性には優れているものの、耐摩耗性と付着性等の機械的特性に劣っているために実用に耐えられるものではなかった。

【0100】

【比較例3】実施例と同様に、125μm厚のポリカーボネートフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層し低反射積層体フィルムを作製した。

【0101】ハードコート層までの作製過程は実施例1と全く同様にして行った。

【0102】比較例3においては高屈折率層を形成する為の塗液として、n-ヘキサンとn-ブタノールの混合溶媒中に、テトラ-n-ブトキシジルコニウムのオリゴマーとヤーグリシドキシプロピルトリメトキシランの

モノマーとを重量比9:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行って高屈折率層を形成した。こうして形成された高屈折率層の屈折率は約1.62で膜厚は約86nmであった。

【0103】次に低屈折率層を形成する為の塗液としては、エタノール中に、テトラエトキシシランのオリゴマーとヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシランのモノマーとを重量比4:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、130°Cで5分間加熱硬化を行い、その後60°Cで48時間エージングを行って低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.45で膜厚は約97nmであった。

【0104】こうして得られた低反射積層体フィルムの反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560nmにあって、その最小反射率は約0.9%、ヘイズは0.3%であった。更に鉛筆硬度はBであり、摩耗傷は10本/cm以下、基盤目テストの残存率は90%であり、機械的特性には比較的優れているものの、低反射特性に劣っているために実用に耐えられるものではなかった。

【0105】

【比較例4】ケン化処理を施した80μm厚のトリアセチルセルロースフィルム基板の片面に、プライマー層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層を順に積層して、積層体フィルムを作製した。

【0106】プライマー層を形成する為の塗液としては、プライマー液（信越化学（株）社製の商品名「PC-7A」）を希釈せずにそのまま用い、バーコーターで基板上に塗布し、100°Cで3分間加熱硬化を行って、プライマー層を形成した。こうして形成されたプライマー層の膜厚は約1.1μmであった。

【0107】次にハードコート層を形成する為の塗液としては、熱硬化型有機ケイ素系ハードコート液（信越化学（株）社製の商品名「KP-85」）を希釈せずにそのまま用い、プライマー層の形成された基板上にバーコーターで塗布し、100°Cで5分間加熱硬化を行い、ついで60°Cで24時間エージングを行ってハードコート層を形成した。こうして形成されたハードコート層の膜厚は約9.0μmであった。

【0108】次に高屈折率層を形成する為の塗液としては、n-ヘキサンとn-ブタノールの混合溶媒中に、テトラ-n-ブトキシチタンのオリゴマーとヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシランのモノマーとを重量比9:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、-100°Cで5分間加熱硬化を行って高屈折率層を形成した。こうして形成された高屈折率層の屈折率は約

1.70で膜厚は約82nmであった。

【0109】次に低屈折率層を形成する為の塗液としては、エタノール中に、テトラエトキシシランのオリゴマーとヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシランのモノマーとを重量比4:1の比率で溶解させたものを用いた。この塗液をバーコーターでハードコート層の形成された基板上に塗布し、100°Cで5分間加熱硬化を行い、その後60°Cで48時間エージングを行って低屈折率層を形成した。こうして形成された低屈折率層の屈折率は約1.45で膜厚は約97nmであった。

【0110】こうして得られた低反射積層体フィルムの反射干渉色は赤紫色であり、反射率が最小となる波長は約560nmにあって、その最小反射率は約0.1%、またヘイズは0.2%であった。更に鉛筆硬度はHであり、摩耗傷は5本/cm以内、基盤目テストの残存率は100%であり、低反射特性、機械的特性とも非常に優れていた。しかしながら、高温高湿環境下の耐久性試験後には、フィルム内に部分的に白化が観られ、白化部分のヘイズ値は3.8%と大きく増加した。又、フィルムの脆弱化も観られた。以上のように基板としてトリアセチルセルロースフィルムを用いた場合には、初期の低反射特性や機械的特性は非常に優れているものの、高温高湿環境下における耐久性において性能劣化が激しかった。

【0111】

【実施例7】実施例1と同様な条件で作製した低反射積層体フィルムを用いて、偏光板を作製した。偏光子には、ポリビニールアルコールの一軸延伸フィルムにヨウ素を吸着させた99.9%以上の偏光度を有する偏光子を用いた。そして実施例1と同様な条件で作製した低反射積層体フィルムから成る表面保護板を偏光子の一方の面に接着した。さらに偏光子の他方の面には通常のポリカーボネートフィルム（フィルム厚125μm）から成る表面保護板を接着した。

【0112】こうして作製した低反射性の偏光板の波長560nmにおける透過率は44.5%であった。

【0113】

【実施例8】実施例7で使用した偏光子と同一の偏光子の両面に、80μm厚のトリアセチルセルロースフィルムからなる表面保護板を貼付けて偏光板を作製し、さらに偏光板の片面に、実施例1と同様な条件で作製した低反射積層体フィルムを接着して低反射性の偏光板を作製した。この時、偏光板の他方の面には何も加工を施さなかった。

【0114】こうして作製した低反射性の偏光板の波長560nmにおける透過率は45.1%であった。

【0115】

【比較例5】実施例7で使用した偏光子と同一の偏光子の両面に、80μm厚のトリアセチルセルロースフィルムからなる表面保護板を貼付けて偏光板を作製した。

【0116】この偏光板の波長560nmにおける透過率は43.5%であり、実施例7および実施例8の場合より劣っていた。

【0117】

【実施例9】実施例8と同様の方法で作製した低反射性の偏光板を用いて、液晶表示装置を作製した。

【0118】まず、2cm四方の單一透明電極により駆動を行う開口率100%のツイストネマチック型液晶セルを作製した。そしてセル片面に、実施例8と同様の方法で作製した偏光板を、低反射面が表面側になるようにして接着した。さらにセルのもう一つの面には、比較例5と同様の方法で作製した偏光板とアルミニウム製の反射板をこの順に接着した。こうして、反射型の表示機能を持つ液晶表示装置を作製した。

【0119】この液晶表示装置において波長560nmに於ける反射率は、ON状態において約30.2%、OFF状態において約1.4%を示し、反射表示のコントラストは約21.6であった。

【0120】

【比較例6】実施例9において液晶セルに接着した偏光*

*板を両面とも、比較例5と同様の方法で作製した偏光板を用いた以外は、実施例9と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

【0121】この液晶表示装置において波長560nmに於ける反射率は、ON状態において約32.7%、OFF状態において約5.0%を示し、反射表示のコントラストは約6.5であり、実施例9の場合より劣っていた。

【0122】

10 【発明の効果】本発明により、広幅のフィルムに対して湿式製膜法により低反射積層体を連続的に形成する場合においても、低反射特性と機械的強度に優れ、かつ高温高湿環境下での耐久性に優れた低反射積層体フィルムが得ることが可能になった。そして高い生産性での同フィルムの生産が可能となつたことによって、同フィルムを低コストで広い用途に供給することが可能になった。さらにはそうした低反射積層体フィルムを用いることで、必要な特性を有する偏光板や液晶表示装置を、低コストで広く供給することが可能になった。

フロントページの続き

(51) Int.CI.*	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B	5/28		G 0 2 B	5/30
	5/30		G 0 2 F	1/1333 5 0 0
G 0 2 F	1/1333	5 0 0		1/1335 5 1 0
	1/1335	5 1 0	G 0 2 B	1/10 A

*** NOTICES ***

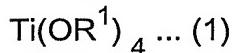
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

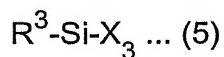
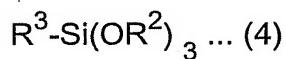
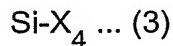
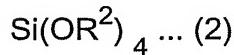
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] To at least one field of a polycarbonate film, a hard court layer, This hard court layer and an optical interference layer are layers formed by the wet producing-film method in a low reflection layered product film which an optical interference layer is laminated in order and changes, an optical interference layer contains further a high refractive index layer and a low refractive index layer above at least, respectively, and, as for a high refractive index layer, at least one layer is the following general formula (1).



. Formed by spreading of an organic titanium compound monomer expressed with (however, R¹ shows an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8), and coating liquid as for which not less than 70% of a solid content weight ratio contains the oligomer again, and heat desiccation. A refractive index is a layer of 1.65-2.25 within the limits, and, as for a low refractive index layer, at least one layer is the following general formula further (2). - (5)



(However, for an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4, as for R², R³ a methyl group or an ethyl group) A low reflection layered product film to which a refractive index formed by spreading of an organic silicon compound monomer which X shows a halogen atom and is shown, and coating liquid as for which not less than 50% of a solid content weight ratio contains the oligomer again, and heat desiccation is characterized by being a layer of 1.35-1.55 within the limits.

[Claim 2] The low reflection layered product film according to claim 1 providing a primer

layer which used the wet producing-film method between a polycarbonate film and a hard court layer, and was formed in it.

[Claim 3]A low reflection layered product film being the layer formed when the hard court layer according to claim 1, an optical interference layer, and the primer layer according to claim 2 performed spreading desiccation of coating liquid, and hardening of a layer on a polycarbonate film which carries out a continuous run.

[Claim 4]In a polarizing plate which pinched and constituted light polarizer with a surface protection plate of two sheets, A polarizing plate arranging and constituting a primer layer, a hard court layer, and an optical interference layer in the field side which is not in contact with light polarizer in a low reflection layered product film of a description as at least one surface protection plate at either according to claim 1 to 3.

[Claim 5]A polarizing plate arranging and constituting a primer layer, a hard court layer, and an optical interference layer at at least one field side of a polarizing plate which pinched and constituted light polarizer with a surface protection plate of two sheets in the field side which is not in contact with a polarizing plate in one of the low reflection layered product films according to claim 1 to 3.

[Claim 6]A liquid crystal display having made into the outermost surface side a surface protection plate which is from a low reflection layered product film on at least one outermost surface side of a liquid crystal display element about the polarizing plate according to claim 4, and having arranged it.

[Claim 7]A liquid crystal display having made into the outermost surface side a side which has arranged a low reflection layered product film for the polarizing plate according to claim 5, and having arranged it to at least one outermost surface side of a liquid crystal display element.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention is a low reflection layered product film which a hard court layer and the optical interference layer which turns into the above high refractive index layer from the above low refractive index layer further at least are laminated in order by one field of a polycarbonate film, and grows into it.

For example, in a polarizing plate, a liquid crystal display, CRT, etc., reflection of the light generated in an interface with air is decreased, and the transmissivity of the light in said apparatus is raised, and when raising visibility, it is used.

[0002]

[Description of the Prior Art] About a low reflection layered product, much proposals are conventionally made focusing on the field of an optical lens etc., and when the refractive index and optical film thickness of a layer which are laminated as an optical interference layer have a suitable value, it is possible to decrease reflection of the light in a layered product and an air interface. The optical film thickness said here is a quantity defined by the product of the refractive index of a layer, and thickness. For example, it has the optical interference layer which laminated the high refractive index layer and the low refractive index layer in order to the substrates face, and the low reflection layered product which sets the optical film thickness of a high refractive index layer and a low refractive index layer to $\lambda/4$ to the light of the wavelength λ is known well.

[0003] Generally [the high refractive index layer and low refractive index layer which are laminated as such an optical interference layer] from the field of the stabilization control of a refractive index, the dry type film production methods, such as sputtering process, a vacuum deposition method, and the ion plating method, are taken.

[0004] And generally especially about the polarizing plate, the triacetyl cellulose film is used as a surface protection plate which protects both sides of a polarizing plate. and doria -- the polarizing plate of the low reflection nature which laminated and produced the optical

interference layer which consists of a hard coat layer and an inorganic metal oxide film layer of several layers on the surface protection plate which consists of a SECHIRUSE ** sirloin film is proposed.

[0005]The polarizing plate of such low reflection nature can be independently used as an optical element, and also as mentioned above, it can be used for a liquid crystal display. That is, reflected [outdoor daylight] can be suppressed for the polarizing plate of low reflection nature the display surface side of a liquid crystal display, or by arranging to the back side again, and the light transmittance of a liquid crystal display can be raised simultaneously.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]About the low reflection layered product which used the plastic film or the plastic sheet as the substrate, The low reflection layered product film which the art of manufacturing the low reflection layered product sheet which used the plastic sheet as the substrate using the dry type producing-film method is known, and used the triacetyl cellulose film as the substrate, When it manufactures using the dry type producing-film methods, such as sputtering process, it is possible to obtain the good low reflection characteristic. However, under the present circumstances, it is difficult to obtain high productivity, maintaining the thickness uniformity in thickness, the cross direction, etc. of a required level, when manufacturing a low reflection layered product film continuously on a double width film using the dry type producing-film method.

[0007]Therefore, in order to obtain high productivity, securing the homogeneity of thickness also to such a double-width film. By methods other than a dry type producing-film method being required, for example, applying a liquefied material continuously using a roll coater etc., and using the wet producing-film method heat desiccation performs the stratification, It is possible to obtain high productivity, securing the homogeneity of the thickness of a required level also to the double-width film which has the film width of 1.0 m or more.

[0008]About formation of the low reflection layered product using the wet producing-film method, the art which used dip coating, a spin coat method, a spray coating method, the curtain coat method, the liquid removal coat method, etc., and formed the low reflection layered product on glass or a plastic plate is known. however, when such a Prior art was used, in order to obtain the outstanding low reflection characteristic and mechanical strength, drying time very long at the time of formation of each class could not be applied to the mass production to the double-width plastic film substrate which it is required and artificers made the target, and it had become big SUBJECT.

[0009]Manufacture by low cost is called for strongly also the polarizing plate and liquid crystal display using a low reflection layered product film. Since such a manufacturing cost was greatly influenced by the productivity at the time of manufacturing a low reflection layered product film, it had become SUBJECT with big manufacturing the low reflection layered product film which has the outstanding characteristic for high productivity also from this point.

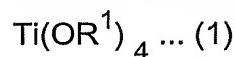
[0010]It is a method for the triacetyl cellulose film generally widely used as a surface protection plate of a polarizing plate as a manufacturing method of the polarizing plate of low reflection nature in which it is easiest to form a low reflection layered product directly. The low reflection layered product film using a triacetyl cellulose film substrate is examined wholeheartedly, it succeeds in producing continuously the low reflection layered product film which has high performance to a double-width film until now, and artificers are also performing patent application of this low reflection layered product film.

[0011]In order to use the triacetyl cellulose film generally widely as a surface protection plate of a polarizing plate and to produce the polarizing plate of low reflection nature as mentioned above now, it is the easiest method to form a low reflection layered product directly on the film. However, the triacetyl cellulose film has the problem of being inferior to the endurance under a high-humidity/temperature environment. For example, the mechanical strength of a film and degradation of transparency take place by hydrolysis under a high-humidity/temperature environment. When the film was used as a surface protection plate of a polarizing plate, performance degradation happened to the polarizing plate and discoloration of a polarizing plate, reduction of a polarization degree, the increase in Hayes, etc. had become a big problem.

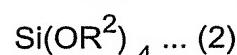
[0012]In this invention, in order to solve this SUBJECT and to use a low reflection layered product film for a broader use, it has the outstanding low reflection characteristic and mechanical strength, and aims at manufacturing the low reflection layered product film excellent in the endurance under high-humidity/temperature. It aims at manufacturing high performance, and high durability polarizing plate and liquid crystal display by low cost by using such a low reflection layered product film.

[0013]

[Means for Solving the Problem]A low reflection layered product film of this invention to at least one field of a polycarbonate film A hard court layer, This hard court layer and an optical interference layer are layers formed by the wet producing-film method in a low reflection layered product film which an optical interference layer is laminated in order and changes, an optical interference layer contains further a high refractive index layer and a low refractive index layer above at least, respectively, and, as for a high refractive index layer, at least one layer is the following general formula (1).



. Formed by spreading of an organic titanium compound monomer expressed with (however, R¹ shows an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8), and coating liquid as for which not less than 70% of a solid content weight ratio contains the oligomer again, and heat desiccation. A refractive index is a layer of 1.65-2.25 within the limits, and, as for a low refractive index layer, at least one layer is the following general formula further (2). - (5)



$\text{Si-X}_4 \dots (3)$

$\text{R}^3\text{-Si(OR}^2\text{)}_3 \dots (4)$

$\text{R}^3\text{-Si-X}_3 \dots (5)$

(However, for an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4, as for R^2 , R^3 a methyl group or an ethyl group) A refractive index formed by spreading of an organic silicon compound monomer which X shows a halogen atom and is shown, and coating liquid as for which not less than 50% of a solid content weight ratio contains the oligomer again, and heat desiccation is characterized by being a layer of 1.35-1.55 within the limits.

[0014]In a polarizing plate which one of polarizing plates of this invention pinched light polarizer with a surface protection plate of two sheets, and was constituted, It is characterized by arranging and constituting a primer layer, a hard court layer, and an optical interference layer as at least one surface protection plate in the field side which is not in contact with light polarizer in a low reflection layered product film of this invention.

[0015]To at least one field side of a polarizing plate which pinched and constituted one light polarizer which will accept it among polarizing plates of this invention with a surface protection plate of two sheets. It is characterized by arranging and constituting a primer layer, a hard court layer, and an optical interference layer in the field side which is not in contact with a polarizing plate in a low reflection layered product film of this invention.

[0016]One of liquid crystal displays of this invention is characterized by having made into the outermost surface side a surface protection plate which is from a low reflection layered product film on at least one outermost surface side of a liquid crystal display element about a polarizing plate of this invention, and having arranged it further again.

[0017]One which will accept it among liquid crystal displays of this invention is characterized by having made into the outermost surface side a side which has arranged a low reflection layered product film for a polarizing plate of this invention to at least one outermost surface side of a liquid crystal display element, and having arranged it.

[0018]That is, in a low reflection layered product film of this invention, a high refractive index layer in an optical interference layer requires that a refractive index should be in the range of 1.65-2.25 from an optical design for obtaining low reflection nature. however -- setting to a mass production of a double width film as mentioned above -- drying time of a coating layer -- short -- not becoming -- since it does not obtain and drying temperature cannot be made high with the heat resistance of a film, etc., either, generally it is difficult to have the above high refractive-index ranges, and for a mechanical strength of a layer to obtain a good layer.

[0019]Artificers then, by using a layer which consists of spreading of an organic titanium compound monomer expressed with the aforementioned general formula (1), and coating liquid and heat desiccation for which not less than 70% of a solid content weight ratio contains the oligomer again wholeheartedly as a result of efforts, It has a high refractive-

index range and a mechanical strength of a layer found out that a good high refractive index layer could be obtained.

[0020]It becomes difficult for a refractive index of a high refractive index layer to obtain 1.65 or more values stably in this case, an organic titanium compound monomer expressed with a general formula (1) of not less than 70% of a solid content weight ratio in said coating liquid and when that oligomer is not contained again, In many cases, since a refractive index of a high refractive index layer shows a value which is less than 1.65, it will become difficult to obtain low reflection nature outstanding on an optical design.

[0021]By the way, although a layer which has a value of a refractive index of 1.65 or more is except a layer which uses the aforementioned organic titanium compound as the main ingredients and has the layer which used metal particles, such as titanium oxide with a particle diameter of 10 nm or less, tantalum oxide, and cerium oxide, as the main ingredients, for example, It is difficult to obtain a layer with which it was fully satisfied of mechanical properties, such as hardness of a layer, and an adhesive property, securing a value of a high refractive index under the aforementioned heat drying temperature condition.

[0022]Although mechanical properties, such as hardness of a layer and an adhesive property, are comparatively excellent in a layer which used an organic zirconium compound as the main ingredients, it is difficult to obtain a value of a required high refractive index under the aforementioned heat drying temperature condition.

[0023]And tetra-i-propoxytitanium, tetra-n-butoxysilane, tetrakis (2-ethyl HEKISOKISHI) titanium, etc. are more preferably used among organic titanium compounds expressed with a general formula (1). Whether oligomerize a monomer a little and it uses it beforehand, even if it uses by a monomer state, or a monomer and oligomer are mixed and used for these organic titanium compounds, they do not interfere.

[0024]Coating liquid which uses an organic titanium compound for such high refractive index layer formation as the main ingredients is the purpose of adjustment of viscosity or spreading nature, and what in which uses a formed element having made it dissolve in suitable organic solvents, such as a hydrocarbon system and an alcohol system, is used preferably.

[0025]As an example of this solvent, for example Pentane, hexane, heptane, Various alcohol, such as various isomers of hydrocarbon, such as octane, and petroleum ether which makes them the main ingredients, petroleum benzine, petroleum NAFTA, ligroin, etc. isopropyl alcohol, butanol, a pentanol, can be used.

[0026]In a low reflection layered product film of this invention, a low refractive index layer in an optical interference layer still requires that a refractive index should be in the range of 1.35-1.55 from an optical design for obtaining low reflection nature. The low refractive index layer needs to have the characteristic which was especially excellent in mechanical strengths, such as hardness of a layer, and abrasion resistance, when located in the outermost surface side in a low reflection layered product film of this invention. however --

setting to a mass production of a double width film as mentioned above -- drying time -- short -- not becoming -- since it does not obtain and drying temperature cannot be made high with the heat resistance of a film, etc., either, generally it is difficult to obtain a layer which was excellent in mechanical strengths, such as hardness of a layer, and abrasion resistance, in this way.

[0027]Artificers then, by using a layer which consists of spreading of an organic silicon compound monomer further shown by above general formula (2) - (5) at least, and coating liquid and heat desiccation for which not less than 50% of a solid content weight ratio contains the oligomer again wholeheartedly as a result of efforts, It found out that a layer which showed within the limits of the aforementioned refractive index, and was excellent in mechanical strengths, such as hardness and abrasion resistance, was obtained.

[0028]An organic silicon compound monomer expressed with general formula (2) - (5) in said coating liquid, and when the oligomer is not included again as for not less than 50% of a solid content weight ratio, mechanical properties, such as hardness of a low refractive index layer and abrasion resistance, become insufficient, and are not preferred.

[0029]General formula (2) A tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, etc. are more preferably used among organic silicon compounds shown by - (5).

[0030]Whether it uses where a monomer is oligomerized a little, even if used by a monomer state, or a monomer and oligomer are mixed and used for these organic silicon compounds, they do not interfere.

[0031]The aforementioned coating liquid may contain various kinds of hardening agents for the purpose of promotion of hardening of an organic silicon compound monomer which is the main ingredients, and oligomer. As an example of these hardening agents, carboxylic acid of inorganic acid, such as way acid and phosphoric acid, oxalic acid, malonic acid, maleic acid, tartaric acid, citrate, malic acid, glycolic acid, and hexafluoro glutaric acid, etc. are used preferably. As for these hardening agents, it is preferred to contain in the range of the mole ratios 0.05-3 to the main ingredients, such as said organic silicon compound.

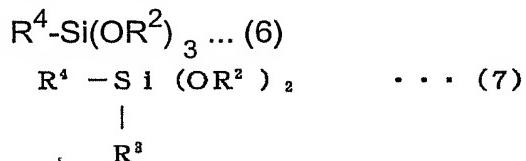
[0032]Coating liquid which uses an organic silicon compound for such low refractive index layer formation as the main ingredients is the purpose of adjustment of viscosity or spreading nature, and what in which uses a formed element having made it dissolve in suitable organic solvents, such as a hydrocarbon system and an alcohol system, is used preferably.

[0033]As an example of this solvent, for example Ethanol, isopropyl alcohol, Butanol, a pentanol, methyl cellosolve, ethylcellosolve, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl butyl ketone, ethyl acetate, isopropyl acetate, isobutyl acetate, butyl acetate, etc. can be used.

[0034]When said coating liquid is used for low refractive index layer formation of the low reflection layered product outermost surface, adding low surface tension substances, such as various leveling agents, a surface-active agent, and a silicone oil, to coating liquid is

performed preferably. These ingredients have an effect which has an effect which improves the water-repellent ** oil repellency of a coat, and improves the stain resistance of a low reflection layered product film surface by extension. As for these ingredients, it is preferred to add from on balance of the above-mentioned effect manifestation and a mechanical strength of a coat in 0.01 to 1% of the weight of the range to a solid content ingredient of coating liquid.

[0035]By the way, to coating liquid which uses an organic titanium compound for the above-mentioned high refractive index layer formation as the main ingredients, it is general formula (6) - (7).



(For an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4, as for R^2 , R^3 a methyl group or an ethyl group) R^4 is also preferably performed by an organic silicon compound monomer which shows an organic group containing an epoxy group, an amino group, an methacrylic group, or a vinyl group, and is expressed, and adding the oligomer again in the range of 30% or less of a solid content weight ratio, and Fine adjustment of a refractive index of a high refractive index layer, Adhesive adjustment between a high refractive index layer and a hard court layer or between a high refractive index layer and a low refractive index layer, etc. can be performed.

[0036]General formula (6) Among organic silicon compounds expressed with - (7), more preferably Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, Gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, etc. are used.

[0037].As opposed to coating liquid which uses an organic silicon compound for the above-mentioned low refractive index layer formation as the main ingredients. an organic silicon compound monomer expressed with ***** (6) - (7) -- and the oligomer and adding a silica particle with a particle diameter of 10 nm or less etc. again in the range of 50% or less of a solid content weight ratio are performed preferably again, and adhesive adjustment between a low refractive index layer and a high refractive index layer, etc. can be performed.

[0038]It is possible to use an optical interference layer which laminated further in order a medium refractive index layer, a high refractive index layer, and a low refractive index layer other than an optical interference layer which laminated further a high refractive index layer and a low refractive index layer every in order every, for example as an optical interference layer which can be used in a low reflection layered product film of this invention. In this

case, what is necessary is for what is necessary to be just to use a high refractive index layer and a low refractive index layer given in a claim about a high refractive index layer and a low refractive index layer, respectively, and just to use a layer which has a refractive index of refractive index layers of a hard court layer, and refractive index layers of a high refractive index layer about located in the middle as a medium refractive index layer.

[0039]It is also possible to use the 1st high refractive index layer, the 1st low refractive index layer, the 2nd high refractive index layer, and an optical interference layer that laminated the 2nd low refractive index in order, for example, What is necessary is just to use a low refractive index layer given [a high refractive index layer given in a claim] in a claim to the 1st high refractive index layer and the 2nd high refractive index layer for the 1st low refractive index layer and the 2nd low refractive index layer, respectively. In this case, a refractive index of the 1st high refractive index layer, the 2nd high refractive index layer or the 1st low refractive index layer, and the 2nd low refractive index layer, thickness, etc. do not necessarily need to be equivalent.

[0040]In a low reflection layered product film of this invention, in order a high refractive index layer and a low refractive index layer every further as an optical interference layer when a laminated optical interference layer is used, As for optical film thickness of a high refractive index layer and a low refractive index layer, it is preferred that it is in the range of 10-18 nm respectively on an optical design that both layers have a refractive index of the above-mentioned range, and human being gets [as opposed to / especially / light of the range of 500-600-nm wavelength which has high spectral luminous efficacy] low reflection nature.

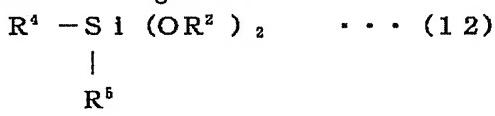
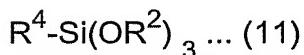
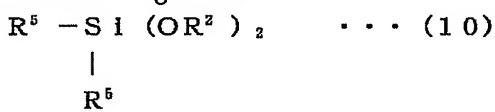
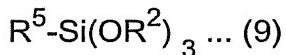
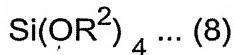
[0041]A polycarbonate film which is a substrate of this invention shows the characteristic which was generally excellent in endurance under a high-humidity/temperature environment. As for a polycarbonate film, in this invention, a 50 to 500-micrometer thing is preferably used for thickness. When using this invention for a polarizing plate use, 60 nm or less of values of retardation within a film plane are 30 nm or less more preferably, and a thing of **30 degrees or less is preferably used for variation in a lagging axis. When it reaches when a value of retardation in a field exceeds 60 nm, or variation in a lagging axis exceeds **30 degrees, since performance of a polarizing plate comes to fall greatly under influence of rotational of a polarization axis produced by the birefringence of a film, it is not desirable.

[0042]As for a hard court layer used by this invention, it is preferred that a refractive index is in the range of 1.4-1.65 from on an optical design for obtaining low reflection nature. As for thickness of a hard court layer, it is preferred that it is in the range of 2.0-15.0 micrometers. This is for producing a problem in flexibility or economical efficiency in production in thickness which shock resistance sufficient in thickness which is less than 2.0 micrometers is not obtained, but exceeds 15.0 micrometers.

[0043]A refractive index is in this refractive-index within the limits, and a thing in which hardened by heat, ultraviolet rays, etc. and a layer was made to form after applying on a

film coating liquid containing hard court materials, such as a heat-hardened type or an ultraviolet curing type, as sufficient shock-proof hard court layer obtained and drying is used.

[0044]As a heat-hardened type hard court material, it is general formula (8) - (12).



R² -- a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 -- R⁴ -- an epoxy group. R⁵ an organic group containing an amino group, an methacrylic group, or a vinyl group A methyl group, an ethyl group or a phenyl group -- being shown -- an organic silicon compound monomer shown -- and, although organic polymer materials, such as an epoxy resin, melamine resin, urethane resin, alkyd resin, etc. besides the oligomer and silicon system material which contains a silica particle etc. again, can be used again, It is more preferred to use heat-hardened type hard court material which contained said organic silicon system material from hardness of a hard court layer or a weatherproof viewpoint.

[0045]As an ultraviolet curing type hard court material, polyester acrylates, An acrylic system oligomer and acrylic system monomers, such as polyether acrylate, acrylic acrylate, and epoxy acrylate, And radical polymerization type ultraviolet-curing-resin material which consists of radical polymerization initiators etc., Epoxy compound, a vinyl ether system compound, a cyclic ether system compound, A mixed material of cationic polymerization type ultraviolet-curing-resin material which consists of a monomer and oligomer, and photoactive cationic initiators, such as a spiro compound, or radical polymerization type ultraviolet-curing-resin material, and cationic polymerization type ultraviolet-curing-resin material can be used.

[0046]Such hard court materials are viscosity of coating liquid, and the purpose of adjustment of spreading nature, and after making it dissolve in suitable organic solvents, such as a hydrocarbon system and an alcohol system, etc., even if it uses it, they do not interfere.

[0047]As an example of this solvent, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, Butanol, a pentanol, hexane, cyclohexane, heptane, Octane, a methylcyclohexane, acetone, methyl cellosolve, ethylcellosolve, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl

ketone, methyl butyl ketone, ethyl acetate, isopropyl acetate, isobutyl acetate, butyl acetate, etc. can use.

[0048]In a hard court layer used for this invention. For the purpose of adjustment of a refractive index of a same layer, into the above-mentioned hard court material Titanium oxide, Metal particles and organic titanium compounds, such as zirconium oxide, tantalum oxide, antimony oxide, and cerium oxide, It does not interfere, even if it uses a layer which applies and stiffens material which added organic metallic compounds, such as an organic zirconium compound, an organoaluminium compound, and an organic tantalum compound, chelate compound of this metal, etc., and changes.

[0049]In this invention, a primer layer may be provided among both layers in order to raise the adhesive property of an interface of a polycarbonate film and a hard court layer which are substrates. As for a primer layer, it is preferred on an optical property that a refractive index of a layer is in the range of 1.4-1.65, and it is desirable when it satisfies an adhesive property and economical efficiency simultaneously that thickness is in a range which is 0.5-3.0 micrometers.

[0050]As such a primer layer, coating liquid which dissolved what carried out copolymerization of the organic Si system material to an acrylic resin or an acrylic resin in a suitable organic solvent can be applied on a polycarbonate film, and a layer which performs heat desiccation can be used preferably.

[0051]As an example of such coating liquid, for example Methyl methacrylate, A trimethoxysilyl group content acrylic polymer etc. are used as the main ingredients, and a thing using isobutyl acetate, butyl acetate, methyl isobutyl ketone, methyl butyl ketone, ethylcellosolve, etc. as a solvent is used preferably.

[0052]Into coating liquid for these primer layer formation, even if it adds an ultraviolet ray absorbent etc., it does not interfere.

[0053]It is preferred that a value of Hayes provided in JIS from on an optical property to the transmitted light of this film in a low reflection layered product film of this invention is 1.0% or less, and it is preferred that it is 0.5% or less more preferably.

[0054]In this invention, although each class of a primer layer laminated on a polycarbonate film which is a substrate, a hard court layer, and an optical interference layer is hardened by heat, ultraviolet rays, etc. and is formed after spreading desiccation of coating liquid as mentioned above, As a coating method of these coating liquid, a knife coating machine, a bar coating machine, A method in which continuous coatings, such as a coating method using publicly known coater machines, such as a blades coating machine, a squeeze coating machine, a reverse roll coater, a gravure roll coating machine, a curtain coating machine, a spray coater, and a die coater, and dip coating, are possible is used preferably. Although a bar coating machine is used for spreading of coating liquid for forming a polycarbonate film and a hard court layer laminated on a triacetyl cellulose film again, a high refractive index layer, and a low refractive index layer which are substrates in below-mentioned working example, For example, using other coater machines like a roll coater,

even when spreading desiccation and hardening of coating liquid are performed to a double-width film which carries out a continuous run, same result can be obtained.

[0055]In spreading to a substrate of coating liquid, thickness of a layer, spreading homogeneity, etc. can be adjusted by adjusting solids concentration in coating liquid, coverage of coating liquid to a substrate top, etc. It does not interfere, even if it adds a little surface-active agents etc. in coating liquid for improvement in spreading nature to a base film.

[0056]In this invention, it is carried out that it is possible to raise a mechanical characteristic, endurance, etc. of a layered product, and preferably in the state where a film was wound around after an end of a formation process of a low reflection layered product to a film top (for example, rolled form) etc., by several day grade performing aging at temperature of about 60 **.

[0057]After an end of manufacture of a low reflection layered product film of this invention, even if a protective film etc. which can be desorbed are made to stick to a film surface simply and it protects the surface, it does not interfere. Of course, when actually using a low reflection layered product film in this case, this protective film can be removed and used.

[0058]Inside of a surface protection plate of two sheets from which one of polarizing plates of this invention protects light polarizer on the other hand, It is characterized by using a surface protection plate which becomes at least one side from the aforementioned low reflection layered product film, In one more, it is a polarizing plate of low reflection nature pasting up and arranging to at least one field of a polarizing plate, and is manufactured using the almost same method as a manufacturing process of a common polarizing plate besides having used a low reflection layered product film. That is, manufacture of a polarizing plate of this invention performs a process of pasting together a film plane, and light polarizer or a polarizing plate of a side in which a low reflection layered product was not formed using a suitable binder and adhesives, after an end of manufacture of a low reflection layered product film. A binder or adhesives which used an ethylene-vinylacetate copolymer, an acrylic resin, urethane resin, an epoxy resin, etc. as the main ingredients can be used for a binder or adhesives. When a low reflection layered product film is used only for one side of a surface protection plate of a polarizing plate, as a surface protection plate of another side, a triacetyl cellulose film, a polycarbonate film, etc. are used preferably.

[0059]On the other hand, a liquid crystal display of this invention is a liquid crystal display having arranged the aforementioned polarizing plate to at least one outermost surface of a liquid crystal display element, and is manufactured using a manufacturing method of a common liquid crystal display, and almost same method besides having used a polarizing plate of the aforementioned low reflection nature.

[0060]That is, a liquid crystal display of this invention is arranged and manufactured by at least one near outermost surface of a liquid crystal display element in a polarizing plate of this invention in a form which makes the outermost surface a low reflection layered product film plane. What is necessary is just to arrange a polarizing plate which has the usual

composition to the another side side, when a polarizing plate of this invention has been arranged only to one liquid crystal display element side here.

[0061]As a liquid crystal display element said here, for example A twist nematic type (TN type) liquid crystal display element and a super twist nematic type (STN type) liquid crystal display element, And the publicly known general liquid crystal display element which modulates incidence polarization and achieves a display function can be used by impressing voltage etc. to elements, such as a ferroelectric liquid crystal display device and an antiferroelectricity liquid crystal display element. And even if it uses these liquid crystal display elements with a light transmission type, and it uses with a light reflex type, they do not interfere.

[0062]These liquid crystal display elements usually contain several kinds of substrates, such as glass and a plastic, a transparent electrode, a liquid crystal orientation film, a liquid crystal layer, a pixel driver element, a black matrix, a light filter, the optical compensating plates, etc., or those all. A phase difference plate which optical compensating plates show an optical element with birefringence, optical rotation, etc. here, for example, extends a plastic film, and a publicly known optical element which controls an oriented state of the Polymer Division liquid crystal layer formed on a plastic film are used. These optical compensating plates are used for adjustment of a foreground color of a liquid crystal display, or angle-of-visibility expansion.

[0063]

[Work example 1]On one side of a polycarbonate film board of 125-micrometer thickness, a primer layer, a hard court layer, a high refractive index layer, and a low refractive index layer were laminated in order, and a low reflection layered product film was produced on it.

[0064]As coating liquid for forming a primer layer, it used as it is, without diluting primer liquid (trade name by the Shin-etsu Chemicals company "PC-7A"), and applied on a substrate by a bar coating machine, heat cure was performed for 3 minutes at 130 **, and a primer layer was formed. In this way, thickness of a formed primer layer was about 1.1 micrometers.

[0065]Next, as coating liquid for forming a hard court layer, Next, as coating liquid for forming a hard court layer, It uses as it is, without diluting heat-hardened type organicity silicon system hard court liquid (trade name by the Shin-etsu Chemicals company "KP-85"), On a substrate with which a primer layer was formed, it applied by a bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, subsequently aging was performed at 60 ** for 24 hours, and a hard court layer was formed. In this way, thickness of a formed hard court layer was about 9.0 micrometers.

[0066]Next, as coating liquid for forming a high refractive index layer, that in which oligomer of tetra-n-butoxytitanium and a monomer of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by a ratio of the weight ratio 9:1 was used into a mixed solvent of n-hexane and n-butanol. This coating liquid was applied on a substrate with which a hard court layer was formed by a bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, and a

high refractive index layer was formed. In this way, thickness of a refractive index of a formed high refractive index layer was about 81 nm in about 1.73.

[0067]Next, as coating liquid for forming a low refractive index layer, that in which oligomer of a tetraethoxysilane and the monomer of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 4:1 was used into ethanol. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, subsequently aging was performed at 60 ** for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 97 nm in about 1.45.

[0068]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.3%, and] 0.2%. Pencil hardness was B, the survival rate of less than 3 [// cm] and a squares test is 100%, and the low reflection characteristic and a mechanical property were [wear crack] dramatically excellent. A big change has after the durability test under a high-humidity/temperature environment in neither film appearance nor a haze value, and it was excellent in it also in endurance.

[0069]The refractive index and thickness of each class were calculated and computed from measurement of the spectral reflectance here. The low reflection optical property of the produced low reflection layered product film measured reflectance on condition of regular reflection 5 times using the spectrophotometer (Hitachi type U-3500). Under the present circumstances, after carrying out optical absorption processing to the near substrates face where the low reflection layered product is not laminated using the black spray and preventing reflection of the light on the rear face of a film to it, the reflectance of the low reflection layered product was measured.

[0070]Hayes of the low reflection layered product film measured according to JIS K7105.

[0071]The surface hardness of the low reflection layered product film surface evaluated by pencil hardness in 1 kg load according to JIS K5400.

[0072]The generating number of the crack per 1-cm width of the ****- wool yarn round trip direction after going and coming back to a layered product film surface ten times, applying 0.1 kg per square centimeter of load to the steel wool of #0000 estimated the surface abrasion resistance of the low reflection layered product film surface.

[0073]Adhesion did the squares test (the squares tape method) according to JIS K5400, and evaluated it by the survival rate of the grid which has not produced peeling.

[0074]Using Nagano Science Equipment Mfg. thermo-hygrostat LH-20, durability test of 500 hours was done under the high-humidity/temperature environment of 80 ** and 90%RH, and change and the Hayes value change of film appearance estimated the endurance under the high-humidity/temperature environment of a low reflection layered product film.

[0075]

[Work example 2]Like working example 1, the primer layer, the hard court layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were laminated in order on one side of the polycarbonate film board of 125-micrometer thickness, and the low reflection layered product film was produced on it.

[0076]The production processes to a high refractive index layer were performed completely like working example 1.

[0077]In working example 2, that in which the oligomer of a tetraethoxysilane and a particle diameter of 10 nm or less silica particle was dissolved by the ratio of the weight ratio 2:1 was used into ethanol as coating liquid for forming a low refractive index layer. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, aging was performed at 60 ** after that for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 95 nm in about 1.47.

[0078]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.3%, and] 0.2%. Pencil hardness was B, the survival rate of less than 3 [// cm] and a squares test is 100%, and the low reflection characteristic and a mechanical property were [wear crack] dramatically excellent. A big change has after the durability test under a high-humidity/temperature environment in neither film appearance nor a haze value, and it was excellent in it also in endurance.

[0079]

[Work example 3]Like working example 1, the primer layer, the hard court layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were laminated in order on one side of the polycarbonate film board of 125-micrometer thickness, and the low reflection layered product film was produced on it.

[0080]The production processes to a high refractive index layer were performed completely like working example 1.

[0081]In working example 3, that in which oligomer of methyl triethoxysilane and the monomer of gamma-glycidoxypyropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 9:1 was used into ethanol as coating liquid for forming a low refractive index layer. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, aging was performed at 60 ** after that for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 95 nm in about 1.47.

[0082]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.3%, and]

0.2%. Pencil hardness was B, the survival rate of less than 3 [// cm] and a squares test is 100%, and the low reflection characteristic and a mechanical property were [wear crack] dramatically excellent. A big change has after the durability test under a high-humidity/temperature environment in neither film appearance nor a haze value, and it was excellent in it also in endurance.

[0083]

[Work example 4]Like working example 1, the primer layer, the hard court layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were laminated in order on one side of the polycarbonate film board of 125-micrometer thickness, and the low reflection layered product film was produced on it.

[0084]The production processes to a high refractive index layer were performed completely like working example 1.

[0085]In working example 4, as coating liquid for forming a low refractive index layer, in isopropyl AKUKORU, That in which each monomer and phosphoric acid of a tetramethoxy silane, methyl trimetoxysilane, and gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 1:2:2:1 was used. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, aging was performed at 60 ** after that for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 95 nm in about 1.47.

[0086]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.3%, and] 0.2%. Pencil hardness was B, the survival rate of less than 1 [// cm] and a squares test is 100%, and the low reflection characteristic and a mechanical property were [wear crack] dramatically excellent. A big change has after the durability test under a high-humidity/temperature environment in neither film appearance nor a haze value, and it was excellent in it also in endurance.

[0087]

[Work example 5]In working example 5, the low reflection layered product film was created by the same method as working example 4 except 0.1% of the solid content weight ratio having added the fluorochemical surfactant (trade name by Sumitomo 3M, Inc. "Fluorad FC430") to the coating liquid used in working example 4.

[0088]In this way, water-repellent ** oil repellency of the obtained low reflection layered product film was high, and it had the surface which is excellent in the stain resistance to dirt, such as a fingerprint. The low reflection characteristic, a mechanical property, etc. were the same as the case (working example 4) of not adding, and the fall was not seen.

[0089]

[Work example 6]In working example 6, the low reflection layered product film was created by the same method as working example 4 except 0.1% of the solid content weight ratio

having added the silicone oil (trade name by Toray Industries Dow Corning silicon incorporated company "SH28PA") to the coating liquid used in working example 4.

[0090]In this way, water-repellent ** oil repellency of the obtained low reflection layered product film was high, and it had the surface which is excellent in the stain resistance to dirt, such as a fingerprint. The low reflection characteristic, a mechanical property, etc. were the same as the case (working example 4) of not adding, and the fall was not seen.

[0091]

[Comparative example 1] Like working example, the primer layer, the hard court layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were laminated in order on one side of the polycarbonate film board of 125-micrometer thickness, and the low reflection layered product film was produced on it.

[0092]The production processes to a high refractive index layer were performed completely like working example 1.

[0093]In the comparative example 1, that in which the monomer of a silica particle with a particle diameter of 10 nm or less and gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane was dissolved by the ratio of the weight ratio 2:1 was used into ethanol as coating liquid for forming a low refractive index layer. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, aging was performed at 60 ** after that for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 93 nm in about 1.50.

[0094]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.4%, and] 0.3%. Although pencil hardness is B and the survival rate of a squares test is 100%, those or more with 50 [/cm], and since especially abrasion resistance is inferior, the wear crack cannot bear practical use.

[0095]

[Comparative example 2] Like working example, the primer layer, the hard court layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were laminated in order on one side of the polycarbonate film board of 125-micrometer thickness, and the low reflection layered product film was produced on it.

[0096]The production processes to a hard court layer were performed completely like working example 1.

[0097]As coating liquid for forming a high refractive index layer in the comparative example 2, that in which the titanium oxide particle with a particle diameter of 10 nm or less and the monomer of gamma-aminopropyl trimethoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 4:1 was used into ethanol. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, and the high refractive index layer was formed. In this way, the thickness

of the refractive index of the formed high refractive index layer was about 82 nm in about 1.70.

[0098]Next, as coating liquid for forming a low refractive index layer, that in which oligomer of a tetraethoxysilane and the monomer of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 4:1 was used into ethanol. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, aging was performed at 60 ** after that for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 97 nm in about 1.45.

[0099]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.3%, and] 0.3%. Although pencil hardness is B, although the survival rate of 50 [// cm] or more and a squares test is 70% and the wear crack is excellent in the low reflection characteristic, since it is inferior to mechanical properties, such as abrasion resistance and adhesion, practical use cannot be borne.

[0100]

[Comparative example 3] Like working example, the primer layer, the hard court layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were laminated in order on one side of the polycarbonate film board of 125-micrometer thickness, and the low reflection layered product film was produced on it.

[0101]The production processes to a hard court layer were performed completely like working example 1.

[0102]As coating liquid for forming a high refractive index layer in the comparative example 3, that in which oligomer of tetra-n-butoxyzirconium and the monomer of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 9:1 was used into the mixed solvent of n-hexane and n-butanol. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, and the high refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed high refractive index layer was about 86 nm in about 1.62.

[0103]Next, as coating liquid for forming a low refractive index layer, that in which oligomer of a tetraethoxysilane and the monomer of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 4:1 was used into ethanol. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 130 **, aging was performed at 60 ** after that for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 97 nm in about 1.45.

[0104]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.9%, and] 0.3%. Pencil hardness is B, and although the survival rate of 10 [// cm] or less and a squares test is 90% and the wear crack is comparatively excellent in the mechanical property, since it is inferior to the low reflection characteristic, practical use cannot be borne.

[0105]

[Comparative example 4] On one side of the triacetyl cellulose film substrate of the 80-micrometer thickness which performed saponification processing, the primer layer, the hard court layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were laminated in order, and the layered product film was produced on it.

[0106]As coating liquid for forming a primer layer, it used as it is, without diluting primer liquid (trade name by the Shin-etsu Chemicals company "PC-7A"), and applied on the substrate by the bar coating machine, heat cure was performed for 3 minutes at 100 **, and the primer layer was formed. In this way, the thickness of the formed primer layer was about 1.1 micrometers.

[0107]Next, as coating liquid for forming a hard court layer, It uses as it is, without diluting heat-hardened type organicity silicon system hard court liquid (trade name by the Shin-etsu Chemicals company "KP-85"), On the substrate with which the primer layer was formed, it applied by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 100 **, subsequently aging was performed at 60 ** for 24 hours, and the hard court layer was formed. In this way, the thickness of the formed hard court layer was about 9.0 micrometers.

[0108]Next, as coating liquid for forming a high refractive index layer, that in which oligomer of tetra-n-butoxytitanium and the monomer of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 9:1 was used into the mixed solvent of n-hexane and n-butanol. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 100 **, and the high refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed high refractive index layer was about 82 nm in about 1.70.

[0109]Next, as coating liquid for forming a low refractive index layer, that in which oligomer of a tetraethoxysilane and the monomer of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane were dissolved by the ratio of the weight ratio 4:1 was used into ethanol. This coating liquid was applied on the substrate with which the hard court layer was formed by the bar coating machine, heat cure was performed for 5 minutes at 100 **, aging was performed at 60 ** after that for 48 hours, and the low refractive index layer was formed. In this way, the thickness of the refractive index of the formed low refractive index layer was about 97 nm in about 1.45.

[0110]In this way, the wavelength from which reflectance serves as the minimum was in

about 560 nm, the reflection interference color of the obtained low reflection layered product film is a red purple color, and Hayes was [the minimum reflectance was about 0.1%, and] 0.2%. Pencil hardness was H, the survival rate of less than 5 [// cm] and a squares test is 100%, and the low reflection characteristic and a mechanical property were [wear crack] dramatically excellent. However, after the durability test under a high-humidity/temperature environment, the white blush mark was selectively seen in the film, and the haze value of the white-blush-mark portion increased greatly with 3.8%. The embrittlement of the film was also seen. Although the early low reflection characteristic and mechanical property were dramatically excellent when a triacetyl cellulose film was used as a substrate as mentioned above, in the endurance under a high-humidity/temperature environment, performance degradation was intense.

[0111]

[Work example 7]The polarizing plate was produced using the low reflection layered product film produced on the same conditions as working example 1. The light polarizer which has not less than 99.9% of polarization degree which made iodine stick to the uniaxial stretched film of poly vinyl alcohol was used for light polarizer. And the surface protection plate which comprises the low reflection layered product film produced on the same conditions as working example 1 was pasted up on one field of light polarizer. Furthermore, the surface protection plate which comprises the usual polycarbonate film (125 micrometers of film thickness) was pasted up on the field of another side of light polarizer.

[0112]In this way, the transmissivity in the wavelength of 560 nm of the polarizing plate of the produced low reflection nature was 44.5%.

[0113]

[Work example 8]The surface protection plate which consists of a triacetyl cellulose film of 80-micrometer thickness was stuck on both sides of the same light polarizer as the light polarizer used in working example 7, the polarizing plate was produced, the low reflection layered product film produced on the same conditions as working example 1 was further pasted up on one side of the polarizing plate, and the polarizing plate of low reflection nature was produced. At this time, nothing was processed on the field of another side of a polarizing plate.

[0114]In this way, the transmissivity in the wavelength of 560 nm of the polarizing plate of the produced low reflection nature was 45.1%.

[0115]

[Comparative example 5] The surface protection plate which consists of a triacetyl cellulose film of 80-micrometer thickness was stuck on both sides of the same light polarizer as the light polarizer used in working example 7, and the polarizing plate was produced.

[0116]The transmissivity in the wavelength of 560 nm of this polarizing plate is 43.5%, and was inferior to the case of working example 7 and working example 8.

[0117]

[Work example 9]The liquid crystal display was produced using the polarizing plate of the low reflection nature produced by the same method as working example 8.

[0118]First, the twist nematic type liquid crystal cell of 100% of the numerical aperture which drives with the single transparent electrode of 2 cm around was produced. And the polarizing plate produced by the same method as working example 8 was pasted up on cell one side, as the low reflection side was on the surface side. The polarizing plate produced by the still more nearly same method as the comparative example 5 in another field of a cell and the light reflector made from aluminum were pasted up on this order. In this way, the liquid crystal display with a reflection type display function was produced.

[0119]In this liquid crystal display, the reflectance in the wavelength of 560 nm showed about 1.4% in the OFF state about 30.2% in the ON state, and the contrast of the reflective display was about 21.6.

[0120]

[Comparative example 6] The liquid crystal display was produced by the same method as working example 9 except having used the polarizing plate in which both sides produced the polarizing plate pasted up on the liquid crystal cell in working example 9 by the same method as the comparative example 5.

[0121]In this liquid crystal display, the reflectance in the wavelength of 560 nm shows about 5.0% in an OFF state about 32.7% in an ON state, and the contrast of a reflective display is about 6.5.

It was inferior to the case of working example 9.

[0122]

[Effect of the Invention]It enabled the low reflection layered product film which was excellent in the low reflection characteristic and a mechanical strength, and was excellent in the endurance under a high-humidity/temperature environment by this invention when a low reflection layered product was continuously formed by the wet producing-film method to a double-width film to obtain. And by having become producible [the film in high productivity], it became possible to supply the film to a large use by low cost. It became possible to supply widely the polarizing plate which has the required characteristic by furthermore using such a low reflection layered product film, and a liquid crystal display by low cost.

[Translation done.]